

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-5931

(43)公開日 平成9年(1997)1月10日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 C 1/91
B 3 2 B 9/00
27/10
27/16
27/20

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 1/91
B 3 2 B 9/00
27/10
27/16
27/20

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平7-147667

(22)出願日 平成7年(1995)6月14日

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 田中 千恵子

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子
製紙株式会社東京商品研究所内

(72)発明者 小林 靖

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子
製紙株式会社東京商品研究所内

(72)発明者 神谷 昌博

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子
製紙株式会社東京商品研究所内

(54)【発明の名称】 写真印画紙用支持体

(57)【要約】

【目的】 電子線硬化樹脂被覆層を有する写真印画紙用支持体において、前記支持体の表面性が、経時的に変化が小さい写真印画紙用支持体を提供。

【構成】 シート状基材の、写真乳剤層が形成される側の面上に形成された中間層と、前記中間層上に形成された表面樹脂被覆層とを有し、前記中間層が、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂のアルカリ塩、酢酸ビニル-エチレン共重合体樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、および塩化ビニリデン樹脂の中から選ばれた少なくとも1種の分散性または水溶性合成樹脂と、無機顔料とを含有し、かつ無機顔料が中間層の全固形分に対し、60~90重量%含有し、さらに前記表面樹脂被覆層が電子線を照射することにより硬化する樹脂の硬化体からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状基材と、前記シート状基材の、写真乳剤層が形成される側の面上に形成された中間層と、前記中間層上に形成された表面樹脂被覆層とを有し、前記中間層が、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレンーアクリル酸共重合体樹脂のアルカリ塩、酢酸ビニルーエチレン共重合体樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、スチレンーブタジエン共重合体樹脂、および塩化ビニリデン樹脂の中から選ばれた少なくとも1種の水分散性または水溶性合成樹脂と、無機顔料とを含有し、かつ無機顔料が中間層の全固形分に対し、60～90重量%含有し、さらに前記表面樹脂被覆層が電子線を照射することにより硬化する樹脂の硬化体からなることを特徴とする写真印画紙用支持体。

【請求項2】 前記無機顔料が、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、シリカ、およびコロイダルシリカから選ばれた請求項1に記載の写真印画紙用支持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は写真印画紙用支持体に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、電子線を照射することにより硬化する樹脂（以下、電子線硬化性樹脂と言う）の硬化体からなる表面樹脂被覆層を有する写真印画紙用支持体に関するものであり、この写真印画紙用支持体において、表面性が経時に低下しないものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、写真印画紙用支持体としては、いわゆるパライタ紙が用いられ、これは強サイズ性、および高強度を付与した紙の両面に、硫酸バリウムのような白色顔料を塗布して製造されたものである。しかし、近年このパライタ紙に代わって、紙からなる基体の両面にポリオレフィン樹脂を被覆して製造されたポリオレフィン被覆支持体が広く使用されるようになってきた。このような支持体は、ポリオレフィン表面樹脂被覆層が疎水性であるため、パライタ紙に比較して、現像定着処理中に処理液が支持体中に浸透しにくく、このため水洗時間や乾燥時間が大幅に短縮されるという利点を有し、また、紙基体への処理液の浸透がないため、支持体自体の伸縮が抑制され、優れた寸法安定性を有するなどの長所を有している。

【0003】 しかしながら、このような支持体のポリオレフィン表面樹脂被覆層には、隠蔽力あるいは解像力の向上を目的として二酸化チタンのような無機白色顔料が混合されるが、このような顔料は樹脂中への分散性が不良であり、また顔料中に含まれる揮発成分により溶融押し出し工程において発泡し、樹脂被覆層の膜割れを発生させるなどの問題がある。このため、樹脂被覆層中の顔

料含有量を、上記隠蔽力、または解像力の向上のために十分な水準までに高めることができないのである。一般的にいえば、二酸化チタンを用いる場合、これを約20重量%を越えて多量に混入することは困難である。従って、このような従来の写真印画紙用支持体を用いて得られた写真印画紙は、画像鮮銳性において十分満足できるものとはいえない。

【0004】 近年になって、電子線照射によって硬化する樹脂組成物からなる、いわゆる電子線硬化性樹脂を支持体に塗布し、これに電子線照射を施して硬化した電子線硬化樹脂被覆層を有する写真印画紙用支持体が提案されている（例えば特公昭60-17104号、特公昭60-17105号、特開昭57-49946号など）。この方法によれば樹脂被覆層を形成する際に樹脂組成物を高温に加熱する必要がなく、また顔料含有量を20～80重量%まで増加させることができ、従って、このような支持体を用いて得られる写真印画紙の画像鮮銳性は、ポリオレフィン樹脂被覆写真印画紙に比べて格段に向上している。

【0005】 電子線硬化性樹脂は通常、高粘度のオリゴマーと低粘度のモノマーが混合された複数成分からなるもの、あるいはどちらか一方からなるものであり、塗工性などの点からは、その低粘度化が望まれている。しかしながら、その低粘度化、あるいは塗工時における塗料の加熱などによる低粘度化は概して、塗工基材への塗料の浸透の原因となりうることも否めない。さらに、塗工後、硬化までに要する時間が長いほどその浸透の程度は助長される。したがって、シート状基材に電子線硬化性樹脂を塗布することにより製造された写真印画紙用支持体の表面性は著しく悪化し、電子線硬化性樹脂を使用する長所の一つである高光沢性および高平滑性は十分に発現されていなかった。前記の表面性不良を解決すべく電子線硬化樹脂被覆層と支持体との間に中間層を配置することが提案されている（特開昭59-124336号）。この方法によれば、膜形成性ポリマーの水溶液または水性分散液を、紙と電子線硬化された樹脂被覆層との間に形成するものであり、この方法により表面平滑性が得られ、写真印画紙とした場合の商品価値が著しく向上する。しかしながら、その様にして得られた中間層は電子線硬化性樹脂との接着性が悪く、電子線照射により硬化した樹脂被覆層の上に感光性層を塗布して製造された写真印画紙用支持体が、シート状基材と樹脂被覆層との接着性が不十分なために、写真現像工程や写真鑑賞などの写真印画紙の取り扱いにおいて樹脂被覆層がシート状基材から剥がれ、写真印画紙の商品価値を著しく低下させるなどの問題があり、その改善が望まれていた。また、接着性を向上させるために顔料やその他の添加剤を配合することも提案されているが、その効果は十分ではなかった。

【0006】 さらに、シート状基材と電子線硬化樹脂被

覆層との間にポリビニルアルコール系樹脂とエマルジョン系樹脂の混合の重量比を一定範囲内に限定した中間層を形成することにより良好な表面性と接着性を得る試みもなされていたが（特開平4-24300号）、中間層の上に設置される電子線硬化性樹脂、特にモノマーの種類によっては浸透による表面性の低下の点で満足できなかつた。

【0007】上記問題点を解決するために、本発明者らは、ポリビニルアルコールとコロイダルシリカより形成された中間層をシート状基材と電子線硬化樹脂被覆層との間に設けることを提案した（特願平5-243007号）。前記中間層は電子線硬化性樹脂、特にモノマーの種類による浸透が生じず、非常に良好な表面性が得られたが、このようにして設けられた中間層上に電子線硬化性樹脂を塗布、硬化し得られた写真印画紙用支持体において、キャスト法で製造した場合に生じる電子線硬化樹脂被覆層の内部歪みや、湿度変化により、その表面性が経時に低下するという問題が生じ、この改善が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電子線硬化樹脂被覆層を有する写真印画紙用支持体の有する前記の如き欠点を解消し、前記支持体の表面性が、経時に変化が小さい写真印画紙用支持体を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の電子線硬化樹脂被覆層を有する写真印画紙用支持体の経時的な表面性低下の改善について鋭意研究を重ねた結果、シート状基材と、前記シート状基材の写真乳剤層が形成される側の面上に形成される表面樹脂被覆層との間に中間層を形成し、しかも前記中間層が、合成樹脂および無機顔料を含むことにより、前記表面性低下の改善に効果があることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち本発明の写真印画紙用支持体は、シート状基材と、前記シート状基材の、写真乳剤層が形成される側の面上に形成された中間層と、前記中間層上に形成された表面樹脂被覆層とを有し、前記中間層が、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレンーアクリル酸共重合体樹脂のアルカリ塩、酢酸ビニルーエチレン共重合体樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、スチレンーブタジエン共重合体樹脂、および塩化ビニリデン樹脂の中から選ばれた少なく1種の分散性または水溶性合成樹脂と、無機顔料とを含有し、かつ無機顔料が中間層の全固形分に対し、60～90重量%含有し、さらに前記表面樹脂被覆層が電子線を照射することにより硬化する樹脂の硬化体からなることを特徴とするものである。

【0011】本発明において、シート状基材と表面樹脂被覆層との間に形成される中間層は、少なくとも1層であり、2層以上の多層構造を有することも可能である。

中間層の成分は合成樹脂および無機顔料を含むものである。

【0012】中間層に含まれる合成樹脂の種類は、自己架橋型、変性アクリル型およびカルボキシ変性型などのアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレン5～30モル%とアクリル酸95～70モル%の共重合体のNa塩またはK塩であるエチレンーアクリル酸共重合体樹脂のアルカリ塩、酢酸ビニル95～65モル%とエチレン5～35モル%との共重合体である酢酸ビニルーエチレン共重合体樹脂、親水性基を導入した水溶性ポリウレタン樹脂、カルボキシ変性またはコアシェル型のスチレンーブタジエン共重合体樹脂、および結晶性および非結晶性の塩化ビニリデン樹脂から選ばれ、前記合成樹脂は、水溶液、自己乳化型または強制乳化型分散液、または有機溶媒溶液に溶解または分散したものが使用可能である。

【0013】前記合成樹脂以外に他の樹脂を配合することが可能であり、他の樹脂成分としては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、分子内にケイ素を含む変性ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、スルホン基変性ポリビニルアルコール、カチオン基変性ポリビニルアルコール、カゼイン、アラビアゴム、酸化澱粉、エーテル化澱粉などが用いられる。他の樹脂成分の配合量は、中間層中の樹脂固形分重量の内、30重量%未満であることが好ましく、30重量%以上の他の樹脂成分の配合は接着性の低下を招くので好ましくない。

【0014】中間層の合成樹脂に配合する無機顔料としては二酸化チタン（アナーチ型、およびルチル型）、炭酸カルシウム、クレー、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、シリカ、コロイダルシリカなどのいずれの白色顔料も使用できる。

【0015】中間層の合成樹脂と配合する顔料の含有量は、中間層の全固形分重量の60～90重量%であり、好ましくは70～80重量%である。中間層中に含まれる顔料の含有量が60重量%より少ないと、中間層中の合成樹脂固形分量が増加し、電子線硬化性樹脂、特にモノマーの種類によっては中間層の合成樹脂成分を溶解する場合があり、出来上がった製品の表面平滑性が著しく低下することがある。また、中間層中に含まれる顔料の含有量が90重量%より多いと、中間層中の合成樹脂固形分量が著しく減少し、中間層が非常に脆く、取り扱い時に剥がれ易くなり、時として中間層膜が形成できなくなるなどの問題を生じる。

【0016】さらに、合成樹脂と顔料を配合した組成物（以下、中間層樹脂組成物という）には、添加剤、耐水化剤、分散剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、導電剤、消泡剤、蛍光染料、着色染料など各種の助剤を必要に応じ

て添加することも可能である。

【0017】シート状基材の少なくとも1表面上に形成される表面樹脂被覆層との間に設ける中間層は、前記中間層樹脂組成物を塗布し、加熱乾燥により得られるが、その条件は特に限定されることはない。但し、長時間および／または非常に高温で加熱乾燥を行うことは、シート状基材を劣化させる等、悪影響を及ぼすばかりでなく、必要以上の加熱乾燥はエネルギー効率が悪い。

【0018】前記中間層は、シート状基材の少なくとも1表面上に形成される表面樹脂被覆層側に配置される。中間層樹脂組成物をシート状基材に塗布する方法としては、通常のグラビアコート法、バーコート法、エアーナイフコート法、エアードクターコート法、ブレードコート法、スクイズコート法、ロールコート法、トランسفァーコート法、カーテンコート法等が適用できるが抄紙時の表面サイズプレスで塗設することもできる。

【0019】前記中間層の塗工量は、0.3～10g/m²、好ましくは1～6g/m²、より好ましくは1～3g/m²の範囲にあることが好ましい。塗工量が0.3g/m²より少ないと、シート状基材への電子線硬化性樹脂の浸透を防止できないため、表面性が低下するばかりではなく、シート状基材と表面樹脂被覆層の接着性も不良となる。また経時的な表面性の変化は10g/m²でほぼ飽和状態となり、それ以上塗工量を増加させてより大きな改善効果が得られることはないため、資源の無駄になるばかりでなく、時として、現像時にシート状支持体の端面より液の浸透が起こり、エッジペネトレーションが悪化する場合があり好ましくない。

【0020】一般にシート状支持体の表面樹脂被覆層に使用される電子線硬化性樹脂は、ベースレジンであるオリゴマーと、希釈などのために使用されるモノマー、各種顔料、色味調整剤および各種添加剤などの組み合わせにより構成される。電子線硬化性オリゴマーは通常高粘度であり、そのため単官能モノマーあるいは多官能モノマーで希釈して粘度を調節して用いられているのが通常である。しかしながら、モノマー単独で使用しても、オリゴマー単独で使用しても何等差しつかえない。

【0021】本発明の、シート状基材の写真乳剤層が形成される側の面上に形成される表面樹脂被覆層は、電子線により硬化しうる不飽和有機化合物と、白色顔料との混合物と、必要に応じてその他の添加剤を含む組成物の電子線硬化性樹脂の硬化体からなるものである。

【0022】本発明に用いられる、電子線により硬化しうる不飽和有機化合物は下記化合物から選ぶことが出来る。

(1) 脂肪族、脂環族、および芳香脂肪族の、1～6価のアルコール及びポリアルキレングリコールのアクリレート化合物類、(2) 脂肪族、脂環族、および芳香脂肪族の、1～6価のアルコールにアルキレンオキサイドを付加させたもののアクリレート化合物類、(3) ポリア

クリロイルアルキルリン酸エステル類、(4) カルボン酸と、ポリオールと、アクリル酸との反応生成物、

(5) イソシアネートと、ポリオールと、アクリル酸との反応生成物、(6) エポキシ化合物とアクリル酸との反応生成物、(7) エポキシ化合物と、ポリオールと、アクリル酸との反応生成物。

【0023】具体的に述べるならば、電子線硬化性不飽和有機化合物として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、エピクロロヒドリン変性ポリエチレングリコールジアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、エチレンオキサイド変性フェノキシアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート-1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ドリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリニアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリニアクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリニアクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリニアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリオキシエチレンエピクロロヒドリン変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコ

ールジアクリレート、エチレンオキサイド変性フェノキシ化リン酸アクリレート、エチレンオキサイド変性フル酸アクリレート、ポリブタジエンアクリレート、およびトリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレートなどから選ばれることが好ましい。

【0024】本発明の表面樹脂被覆層には写真印画紙としたときの鮮鋭性向上を目的として白色顔料を含有させることが出来る。白色顔料としては主として二酸化チタン(アナターゼ型、およびルチル型)が使用されるが、この他には、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、および水酸化マグネシウムなどのいずれも使用可能である。

【0025】白色顔料の含有量は、表面樹脂被覆層の全固形分重量の20~80重量%であることが好ましい。その含有量が20重量%より少なくなると、得られる印画紙上の写真画像の鮮鋭性が十分でないことがあり、80重量%を超えると、得られる表面樹脂被覆層の柔軟性が低下し、膜割れを生ずることがある。

【0026】白色顔料を、上記のような電子線硬化性不飽和有機化合物中に分散するには、3本ロールミル(スリーロールミル)、2本ロールミル(ツーロールミル)、カウレスディゾルバー、ホモミキサー、サンドグライnder、プラネタリーミキサー、および超音波分散機などを使用することができる。

【0027】またシート状支持体表面に電子線硬化性樹脂を塗布する方法としては、例えばバーコート法、エアードクターコート法、ブレードコート法、スクイズコート法、エアナイフコート法、ロールコート法、グラビアコート法およびトランスマーケート法等のいずれを用いても良い。更にこのために、ファウンテンコーナーあるいはスリットダイコーナー方式を用いることもできる。

【0028】本発明の表面樹脂被覆層の塗布量は、硬化後に2~60g/m²(固形分)になるように調整されることが好ましい。

【0029】また、この表面樹脂被覆層は、単層構造であっても、2層以上の積層構造であっても何等差しつかえない。

【0030】本発明において、シート状基体の表面樹脂被覆層が形成される面とは反対の面上に裏面樹脂被覆層が形成される。この裏面樹脂被覆層の形成に用いられるフィルム形成性合成樹脂としては、従来の写真印画紙用支持体の製造に用いられるポリオレフィン樹脂、または前述の電子線硬化性樹脂等を使用することができる。

【0031】本発明において、裏面樹脂被覆層を形成するためのポリオレフィン樹脂としては、エチレン、α-オレフィン類、例えばプロピレンなどの単独重合体、前記エチレン、α-オレフィン類の少なくとも2種の共重合体、および、これら各種重合体の少なくとも2種の混合物などから選ぶことができる。特に好ましいポリオレ

フィン樹脂は、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖型低密度ポリエチレン、およびこれらの混合物である。ポリオレフィン樹脂の分子量には特に制限はないが、通常は20,000~200,000の範囲のものが用いられる。

【0032】ポリオレフィン樹脂には、必要に応じて、少量の酸化防止剤、および滑剤を添加しても良い。ポリオレフィン樹脂を用いて裏面樹脂被覆層を形成するには、通常の溶融押し出し塗工を用いることが出来る。

【0033】また、裏面樹脂被覆層を形成するための電子線硬化性不飽和有機化合物を用いる場合、前述の表面樹脂被覆層の形成に用いられる化合物をすべて使用できる。更に裏面樹脂被覆層の形成方法も、前述の樹脂被覆層の場合と同様である。

【0034】裏面樹脂被覆層の重量には特に制限はないが、一般には10~40g/m²の範囲にあることが好ましい。本発明において、裏面樹脂被覆層は、現像時ににおける現像液の支持体への浸透防止や、表面樹脂被覆層の電子線照射時における収縮により生じるネジレやガルを防止する目的で設けられる。

【0035】本発明において、電子線照射に用いられる電子線加速器としては、バンデグラーフ型スキャニング方式、ダブルスキャニング方式、カーテンビーム方式のいずれでも使用できるが、比較的の安価で大出力の得られるカーテンビーム方式のものが有利に用いられる。電子線照射の際の加速電圧は100~300KVであることが好ましく、吸収線量としては、0.1~6Mradであることが好ましく、0.2~4.0Mradが特に好ましい。

【0036】電子線照射時における雰囲気中の酸素濃度は、1000ppm以下、好ましくは500ppm以下である。酸素濃度が1000ppm以上の場合、電子線硬化性樹脂は酸素の存在により重合反応が阻害され、硬化が不十分になることがある。また酸素濃度を低くすることは、電子線照射によるオゾン発生を抑制し、さらに電子線が通過する際に発熱するウインドウの冷却等にも効果がある。さらに、共存するガスの種類やその濃度、また雰囲気の温度、湿度は特に限定せず、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスとの共存も差しつかえない。

【0037】本発明に用いられるシート状支持体は、通常50~300g/m²の重量を有し、表面の平滑な、一般に写真印画紙用支持体の製造に用いられる原紙が用いられる。

【0038】原紙は、一般に天然パルプから形成される紙基体であれば全て使用することができる。紙基体を形成する天然パルプとしては、一般には、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプ等を主成分とするものが広く用いられている。また紙基体には、一般に製紙で用いられているサイズ剤、定着剤、紙力増強剤、

填料、帯電防止剤、pH調節剤、顔料、染料等の添加剤が配合されていても良い。更に、表面サイズ剤、表面紙力剤、帯電防止剤等を適宜表面に塗布したものであっても良い。

【0039】また紙基体中には、写真印画紙にしたときの長期保存時に発生するカブリを防止する目的でマグネシウム化合物を含有させることが出来る。

【0040】さらに本発明において、プラスチックフィルムや、いわゆる合成紙をシート状基材として使用することになんら差しつかえはない。例えば、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂などのポリオレフィン系樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物を溶融押し出し法で形成したフィルムをシート状基材として使用することもできる。また、シート状基材として使用する、プラスチックフィルムや、いわゆる合成紙には、クレー、タルク、カオリノン、炭酸カルシウム、二酸化チタン、水酸化マグネシウムなどの顔料、ステアリン酸亜鉛などの金属石鹼や各種の界面活性剤などの分散剤、および有色顔料などの1種以上が含まれていてもよい。

【0041】
【実施例】以下、実施例により本発明の構成及び効果を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの態様に制限されるものではない。なお実施例中の「重量部」は、固形分換算の重量部を表す。

【0042】実施例1

シート状基材として、坪量180g/m²の紙基体を用い、その片面上にコロナ放電による表面活性処理を施した後、これにポリエチレン樹脂を塗工量が30g/m²となるように押し出し被覆法により被覆して裏面樹脂被覆層を形成した。

【0043】ついで下記組成を有する中間層樹脂組成物(組成物1)を調製した。

組成物1

成 分	配 合
ポリウレタンエマルジョン (商標:アイゼラックスS-4040N、保土谷化学工業社製)	30重量部
二酸化チタン (商標:A11OP、堺化学社製)	70重量部

【0044】上記組成物1を、裏面樹脂被覆層を形成していない側の紙基体表面上に、マイヤーバーを用いて、乾燥後の塗布量が10g/m²になるように塗布し、1

組成物2

成 分	配 合
ウレタンアクリレートオリゴマー (商標:ビームセット550B、荒川化学工業社製)	36重量部
2官能アクリレートモノマー (商標:M-220、東亜合成化学社製)	24重量部
二酸化チタン (商標:A-220、石原産業社製)	40重量部

【0046】上記成分をペイントコンディショナーで1時間混合分散した。この組成物2を、前述の中間層上に、マイヤーバーを用いて、硬化後の塗布量が20g/m²になるように塗布し、この塗布層に、酸素濃度100ppmの雰囲気で、紙基体の背面から加速電圧:175KVで、吸収線量:2Mradの条件で電子線を照射し、組成物2を硬化させて表面樹脂被覆層を形成し、写真印画紙用支持体を作成した。

【0047】得られた写真印画紙用支持体の表面性の経時的な変化は、供試支持体の表面樹脂被覆層の側を、スガ試験機社製の「JIS K 7105」に基づく像鮮明度測定装置を使用し、光学擋は2.0mmを用いて像鮮明度を測定した。表面性の経時的な変化は、供試支持体を20°C、65%RH下で24時間で調湿したもののC値と、20°C、85%RH下で24時間調湿したもののC値との差「△C」を算出した。評価した結果を表1に示す。

【0048】実施例2

実施例1と同様の操作を行なった。ただし組成物1の中間層樹脂組成物は、乾燥後の塗布量が6g/m²になるように塗布した。実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0049】実施例3

実施例1と同様の操作を行なった。ただし組成物1の中間層樹脂組成物は、乾燥後の塗布量が3g/m²になるように塗布した。実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0050】実施例4

実施例1と同様の操作を行なった。ただし組成物1の中間層樹脂組成物は、乾燥後の塗布量が1g/m²になるように塗布した。実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0051】実施例5

実施例1と同様の操作を行なった。ただし組成物1の中

間層樹脂組成物は、乾燥後の塗布量が 0.5 g/m^2 になるように塗布した。実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0052】実施例6

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物

組成物3

成 分	配 合
ポリウレタンエマルジョン (商標: アイゼラックスS-4040N、保土谷化学工業社製)	40重量部
二酸化チタン (商標: A110P、堺化学社製)	60重量部

【0054】実施例7

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物4を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層形成用塗料組成物

組成物4

成 分	配 合
ポリウレタンエマルジョン (商標: アイゼラックスS-4040N、保土谷化学工業社製)	20重量部
二酸化チタン (商標: A110P、堺化学社製)	80重量部

【0056】実施例8

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物5を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物は

組成物5

成 分	配 合
ポリウレタンエマルジョン (商標: アイゼラックスS-4040N、保土谷化学工業社製)	10重量部
二酸化チタン (商標: A110P、堺化学社製)	90重量部

【0058】実施例9

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物6を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物は

組成物6

成 分	配 合
アクリルエマルジョン (商標: AE-816、日本合成ゴム社製)	30重量部
二酸化チタン (商標: A110P、堺化学社製)	70重量部

【0060】実施例10

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物7を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物は

組成物7

成 分	配 合
エチレン-アクリル酸共重合体(アルカノールアミン塩) (商標: ザイクセンL、住友精化社製)	30重量部
二酸化チタン	70重量部

3を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物は乾燥後の塗布量が 2 g/m^2 になるように塗布した。実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0053】

成物は乾燥後の塗布量が 2 g/m^2 になるように塗布した。実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0055】

乾燥後の塗布量が 2 g/m^2 になるように塗布した。実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0057】

乾燥後の塗布量が 2 g/m^2 になるように塗布した。実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0059】

乾燥後の塗布量が 2 g/m^2 になるように塗布した。実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0061】

(商標: A 110P、堺化学社製)

【0062】実施例1-1

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物8を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物は

組成物8

成 分	配 合
酢酸ビニルーエチレン共重合体 (商標: S-400、住友化学工業社製)	30重量部
二酸化チタン (商標: A 110P、堺化学社製)	70重量部

【0064】実施例1-2

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物9を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物は

組成物9

成 分	配 合
水溶性ポリウレタン樹脂 (商標: エラストロンBN-5、第一工業製薬社製)	3.0重量部
二酸化チタン (商標: A 110P、堺化学社製)	70重量部

【0066】実施例1-3

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物1-0を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物

組成物1-0

成 分	配 合
スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン (商標: SBR 0619、日本合成ゴム社製)	30重量部
二酸化チタン (商標: A 110P、堺化学社製)	70重量部

【0068】実施例1-4

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物1-1を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物

組成物1-1

成 分	配 合
塩化ビニリデン樹脂エマルジョン (商標: L-1.0.0、旭化成工業社製)	30重量部
二酸化チタン (商標: A 110P、堺化学社製)	70重量部

【0070】実施例1-5

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物1-2を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物

組成物1-2

成 分	配 合
アクリルエマルジョン (商標: AE-816、日本合成ゴム社製)	20重量部
スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン	20重量部

乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0063】

乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0065】

は乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。

実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0067】

は乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。

実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0069】

は乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。

実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0071】

(商標: JSR 0619、日本合成ゴム社製)

二酸化チタン

(商標: A110P、堺化学社製)

60重量部

【0072】実施例16

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物13を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物

は乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。

実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0073】

組成物13

成 分	配 合
スチレンーブタジエン共重合体エマルジョン (商標: JSR 0619、日本合成ゴム社製)	21重量部
ポリビニルアルコール (商標: KL-05、日本合成化学工業製)	9重量部
二酸化チタン (商標: A110P、堺化学社製)	70重量部

【0074】実施例17

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物14を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物

は乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。

実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0075】

組成物14

成 分	配 合
スチレンーブタジエン共重合体エマルジョン (商標: JSR 0619、日本合成ゴム社製)	10重量部
塩化ビニリデン樹脂エマルジョン (商標: L-100、旭化成工業社製)	11重量部
ポリビニルアルコール (商標: KL-05、日本合成化学工業製)	9重量部
二酸化チタン (商標: A110P、堺化学社製)	70重量部

【0076】実施例18

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物15を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物

は乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。

実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0077】

組成物15

成 分	配 合
スチレンーブタジエン共重合体エマルジョン (商標: JSR 0619、日本合成ゴム社製)	30重量部
コロイダルシリカ (商標: スノーテックスC、日産化学社製)	70重量部

【0078】実施例19

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物16を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物

は乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。

実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0079】

組成物16

成 分	配 合
塩化ビニリデン樹脂エマルジョン (商標: L-100、旭化成工業社製)	30重量部
コロイダルシリカ (商標: スノーテックスC、日産化学社製)	70重量部

【0080】比較例1

実施例1と同様の操作を行なった。ただし中間層は形成

しなかった。実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0081】比較例2

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物17を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散

組成物17

成 分	配 合
ポリウレタンエマルジョン (商標: アイゼラックスS-4040N、保土谷化学工業社製)	45重量部
二酸化チタン (商標: A110P、堺化学社製)	55重量部

【0083】比較例3

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物18を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物

組成物18

成 分	配 合
ポリウレタンエマルジョン (商標: アイゼラックスS-4040N、保土谷化学工業社製)	60重量部
二酸化チタン (商標: A110P、堺化学社製)	40重量部

【0085】比較例4

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物19を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物

組成物19

成 分	配 合
ポリウレタンエマルジョン (商標: アイゼラックスS-4040N、保土谷化学工業社製)	5重量部
二酸化チタン (商標: A110P、堺化学社製)	95重量部

【0087】比較例5

実施例1と同様の操作を行なった。ただし下記の組成物20を用い、カウレスディゾルバーで15分間混合分散させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物

組成物20

成 分	配 合
ポリビニルアルコール (商標: KL-0.5、日本合成化学工業社製)	30重量部
二酸化チタン (商標: A110P、堺化学社製)	70重量部

【0089】

させて中間層樹脂組成物を調製した。中間層樹脂組成物は乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。

実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0082】

は乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。

実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0084】

は乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。

実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0086】

は乾燥後の塗布量が2g/m²になるように塗布した。

実施例1と同様にして行なった評価結果を表1に示す。

【0088】

【表1】

	水系組成物	絶乾 重量比	塗工量 g/m ²	20°C 65% C値	20°C 85% C値	ΔC
実施例	1 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	1.0	89.2	89.1	0.1
	2 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	6	89.1	88.9	0.2
	3 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	3	89.2	88.8	0.4
	4 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	1	86.5	84.9	1.6
	5 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	0.5	86.1	83.7	2.4
	6 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	4.0 6.0	2	85.6	84.1	1.5
	7 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	2.0 8.0	2	88.9	88.4	0.5
	8 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	1.0 9.0	2	89.3	88.9	0.4
	9 アクリルエマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.8	88.1	0.7
	10 エチレン-アクリル酸 共重合体アルカリ塩 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.7	87.9	0.8
	11 酢酸ビニル-エチレン 共重合体 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.6	87.8	0.8
	12 水溶性ポリウレタン樹脂 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.8	87.9	0.9
	13 スチレン-ブタジエン 共重合体エマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.7	88.0	0.7
	14 塩化ビニリデン樹脂 エマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.7	88.1	0.6
	15 アクリルエマルジョン スチレン-ブタジエン 共重合体エマルジョン 二酸化チタン	2.0 2.0 6.0	2	88.4	87.7	0.7
	16 スチレン-ブタジエン 共重合体エマルジョン ポリビニルアルコール 二酸化チタン	2.1 9 7.0	2	88.6	87.8	0.8
	17 スチレン-ブタジエン 共重合体エマルジョン 塩化ビニリデン樹脂 エマルジョン ポリビニルアルコール 二酸化チタン	1.0 1.1 9 7.0	2	88.7	88.1	0.6
	18 スチレン-ブタジエン 共重合体エマルジョン コロイダルシリカ	3.0 7.0	2	88.6	87.8	0.8
	19 塩化ビニリデン樹脂 エマルジョン コロイダルシリカ	3.0 7.0	2	88.7	88.2	0.5
比較例	1 なし			なし	79.1	31.0
	2 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	4.6 5.6	2	81.2	77.9	3.3
	3 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	6.0 4.0	2	80.1	69.9	1.0
	4 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	5 9.5	2		塗膜形成不可	
	5 ポリビニルアルコール 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.6	75.4	13.2

【0090】

【発明の効果】本発明の電子線硬化樹脂被覆層を有する写真印画紙用支持体は、表面性が、湿度変化により経時

的に変化が小さい優れた写真印画紙用支持体が得られ、実用上極めて有効なものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	27/28		B 3 2 B	27/28
	27/30			27/30 A
	27/40			27/40 C
G 0 3 C	1/79		G 0 3 C	1/79

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-005931
(43)Date of publication of application : 10.01.1997

(51)Int.CI.

G03C 1/91
B32B 9/00
B32B 27/10
B32B 27/16
B32B 27/20
B32B 27/28
B32B 27/30
B32B 27/40
G03C 1/79

(21)Application number : 07-147667

(71)Applicant : NEW OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.1995

(72)Inventor : TANAKA CHIEKO
KOBAYASHI YASUSHI
KAMIYA MASAHIRO

(54) SUPPORTING BODY FOR PHOTOGRAPHIC PRINTING PAPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photographic printing paper supporting body having an electron beam-setting type resin coating layer and showing small changes in the surface properties with time.

CONSTITUTION: This supporting body consists of a sheet-type base body, an intermediate layer formed on the surface where a photographic emulsion layer is to be formed, and a surface resin layer formed on the intermediate layer. The intermediate layer contains an inorg. pigment and at least one kind of water-dispersion or water-soluble synthetic resin selected from acryl resin, polyurethane resin, alkali salt of ethylene-acrylate copolymer resin, vinyl acetate- ethylene copolymer resin, water-soluble polyurethane resin, styrene-butadiene copolymer resin and vinylidene chloride resin. Moreover, the inorg. pigment is included by 60-90wt.% of the whole solid content in the intermediate layer. The surface resin coating layer consists of a hardened resin which is hardened by irradiation of electron beams.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the base material for the photographic printing papers. Furthermore, if it states in detail, in this base material for the photographic printing papers, front-face nature will not fall with time about the base material for the photographic printing papers which has the surface resin enveloping layer which consists of the hardening field of the resin (henceforth an electron ray hardenability resin) hardened when this invention irradiates an electron ray.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a base material for the photographic printing papers, the so-called baryta paper is used, and this applies a white pigment like a barium sulfate to both sides of the paper which gave strong size nature and high intensity, and is manufactured. However, the polyolefine covering base material which covers polyolefin resin to both sides of the base which consists of paper instead of this baryta paper in recent years, and was manufactured has come to be used widely. Since processing liquid seldom permeates into a base material during development fixing processing, and it has the advantage that rinsing time and the drying time are shortened sharply for this reason, as compared with a baryta paper, since such a base material has the hydrophobic polyolefine surface resin enveloping layer, and it does not have penetration of the processing liquid to a paper base, expansion and contraction of the base material [itself] are suppressed; and it has the advantages, such as having the outstanding dimensional stability.

[0003] However, although an inorganic white pigment like a titanium dioxide is mixed by such polyolefine surface resin enveloping layer of a base material for the purpose of the enhancement in an obliterating power or resolution, such a pigment has the poor dispersibility to the inside of a resin, and in a melting knockout process, it foams to it by the volatile component contained in a pigment, and there is a problem of generating the layer crack of a resin enveloping layer in it. For this reason, the pigment content in a resin enveloping layer cannot be raised by level sufficient because of the enhancement in the above-mentioned obliterating power or resolution. When using a titanium dioxide, speaking generally, it is difficult to mix this so much exceeding about 20 % of the weight. Therefore, the photographic printing paper obtained using such a conventional base material for the photographic printing papers was not able to say it as what can be enough satisfied in picture image sharp nature.

[0004] The so-called electron ray hardenability resin which becomes recent years and consists of a resin constituent which can be hardened by the electron beam irradiation is applied to a base material, and the base material for the photographic printing papers which has the electron ray hardening resin enveloping layer which gave and hardened the electron beam irradiation to this is proposed (for example, JP,60-17104,B, JP,60-17105,B, JP,57-49946,A, etc.). compared with the polyolefin resin covering photographic printing paper, the picture image sharp nature of the photographic printing paper which does not need to heat a resin constituent to an elevated temperature in case a resin enveloping layer is formed according to this technique, and can be made to increase a pigment content to 20 - 80 % of the weight, therefore is obtained using such a base material is boiled markedly, and is improving

[0005] An electron ray hardenability resin consists of a thing which usually consists of two or more components with which hyperviscous oligomer and the monomer of hypoviscosity were mixed, or either, and the hypoviscosity-ization is desired from points, such as coating nature. However, that it may become the cause of penetration of coating to a coating base material cannot deny generally hypoviscosity-ization by the hypoviscosity-izing or heating of coating at the time of a coating, either. Furthermore, after a coating, the grade of the penetration is promoted so that the time required by hardening is long. Therefore, the front-face nature of the base material for the photographic printing papers manufactured by applying an electron ray hardenability resin to a sheet-like base material gets worse remarkably, and the high-glossiness and high smooth nature which are one of the advantages which use an electron ray hardenability resin were not fully discovered. Stationing an interlayer between an electron ray hardening resin enveloping layer and a base material that aforementioned poor front-face nature should be solved is proposed (JP,59-124336,A). According to this technique, the aqueous solution or aquosity variance liquid of a layer plasticity polymer is formed between the resin enveloping layers by which electron ray hardening was carried out with paper, surface smooth nature is obtained by this technique, and the goods value at the time of considering as the photographic printing paper improves remarkably. However, the interlayer who makes it the appearance and was obtained has a bad adhesive property with an electron ray hardenability resin. Since the base material for the photographic printing papers which applies a photosensitive layer on the resin enveloping layer hardened by the electron beam irradiation, and was manufactured has the inadequate adhesive property of a sheet-like base material and a resin enveloping layer At the time of the handling of the photographic printing

papers, such as a photograph development process and photograph appreciation, a resin enveloping layer separates from a sheet-like base material, and there is a problem of reducing the goods value of photographic printing paper remarkably, and it was expected the improvement. Moreover, the effect was not enough although blending the additive of a pigment or others was also proposed in order to raise an adhesive property.

[0006] Furthermore, although the attempt which acquires good front-face nature and a good adhesive property by forming the interlayer who limited the weight ratio of mixture of a polyvinyl alcohol system resin and an emulsion system resin within fixed limits between a sheet-like base material and an electron ray hardening resin enveloping layer was also made (JP,4-24300,A), it could not be satisfied in many cases in respect of the fall of the front-face nature by penetration with the modality of the electron ray hardenability resin installed on an interlayer, especially monomer.

[0007] In order to solve the above-mentioned trouble, this invention persons proposed preparing the interlayer formed from polyvinyl alcohol and colloidal silica between a sheet-like base material and an electron ray hardening resin enveloping layer (Japanese Patent Application No. 243007 [five to J]). Although penetration by the modality of an electron ray hardenability resin, especially monomer does not produce the aforementioned interlayer but very good front-face nature was obtained Thus, it sets to the base material for the photographic printing papers which applies an electron ray hardenability resin on the prepared interlayer, and might be hardened. The problem that the front-face nature falls with time arises, and this improvement was desired by internal asymmetry and humidity change of the electron ray hardening resin enveloping layer produced when it manufactures by the cast method.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention tends to cancel the aforementioned **** fault which the base material for the photographic printing papers which has an electron ray hardening resin enveloping layer has, and change tends to offer the front-face nature of the aforementioned base material] the base material for the parvus photographic printing papers with time.

[0009]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating a research zealously about an improvement of a front-face nature fall of the base material for the photographic printing papers which has the above-mentioned electron ray hardening resin enveloping layer with time, this invention persons A sheet-like base material, The interlayer was formed between the surface resin enveloping layers formed on the field of the side in which the photographic-emulsion layer of the aforementioned sheet-like base material is formed, and when the aforementioned interlayer moreover contains synthetic resin and an inorganic pigment, it finds out that an effect is in an improvement of the aforementioned front-face nature fall, and came to complete this invention.

[0010] With namely, the interlayer by whom the base material for the photographic printing papers of this invention was formed on the field of the side in which the photographic-emulsion layer of a sheet-like base material and the aforementioned sheet-like base material is formed It has the surface resin enveloping layer formed on the aforementioned interlayer. the aforementioned interlayer The alkali salt of acrylic resin, a polyurethane resin, and the ethylene-acrylic-acid copolymer resin, it was clitteringly chosen in the vinyl acetate-ethylene copolymer-resin, water-soluble polyurethane-resin, and styrene-butadiene copolymer resin and the vinylidene chloride resin -- few with one sort of water dispersibility, or water-soluble synthetic resin An inorganic pigment is contained, and an inorganic pigment contains 60 to 90% of the weight to an interlayer's total solid, and it is characterized by consisting of the hardening field of the resin hardened when the aforementioned surface resin enveloping layer irradiates an electron ray further.

[0011] In this invention, the number of the interlayers formed between a sheet-like base material and a surface resin enveloping layer is at least one, and they can also have the multilayer structure more than two-layer. An interlayer's component contains synthetic resin and an inorganic pigment.

[0012] the modality of synthetic resin contained in an interlayer -- self -- bridge formation -- acrylic resin, such as type, a denaturation acrylic type, and a carboxy denaturation type, -- The alkali salt of the ethylene-acrylic-acid copolymer resin which is polyurethane-resin and 5-30 mols Na salt or K salt of a copolymer of ethylene (% and 95-70 mols % of acrylic acids), The vinyl acetate-ethylene copolymer resin which is a 95-65 mols copolymer (% and 5-35 mols % of ethylene) of vinyl acetate, Water-soluble polyurethane-resin and carboxy denaturation or core-shell type styrene-butadiene copolymer resin which introduced the hydrophilic radical, And it is chosen out of the vinylidene chloride resin of crystallinity and amorphous nature, and, as for the aforementioned synthetic resin, what was melted or distributed in the aqueous solution, a self-emulsification type, compulsive emulsification type water variance liquid, or the organic-solvent solution is usable.

[0013] It is possible to blend other resins in addition to the aforementioned synthetic resin, and a methyl cellulose, an ethyl cellulose, a hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, aceto acetylation polyvinyl alcohol, the denaturation polyvinyl alcohol that contains silicon in a molecule, carboxyl group denaturation polyvinyl alcohol, sulfone machine denaturation polyvinyl alcohol, cation machine denaturation polyvinyl alcohol, casein, gum arabic, an oxidized starch, a etherification starch, etc. are used as other resinous principles, for example. It is desirable that it is less than 30 % of the weight in the resin solid-content weight in an interlayer, and since the loadings of other resinous principles cause an adhesive fall, they are not desirable. [of combination of 30% of the weight or more of other resinous principles]

[0014] As an inorganic pigment blended with an interlayer's synthetic resin, any white pigments, such as a titanium dioxide (an anatase type and rutile type), a calcium carbonate, clay, a magnesium hydroxide, a magnesium oxide, a silica, and colloidal silica, can be used.

[0015] The content of the pigment blended with an interlayer's synthetic resin is 60 - 90% of the weight of an interlayer's total-solid weight, and is 70 - 80 % of the weight preferably. When there are few contents of the pigment contained in an

interlayer than 60 % of the weight, the amount of synthetic-resin solid contents in an interlayer may increase, and the surface smooth nature of an electron ray hardenability resin, especially the product which may melt an interlayer's synthetic-resin component according to the modality of monomer, and was done may fall remarkably. Moreover, if there are more contents of the pigment contained in an interlayer than 90 % of the weight, the amount of synthetic-resin solid contents in an interlayer decreases remarkably, and an interlayer will be very brittle, it will become easy to separate at the time of handling, and problems, like it becomes impossible sometimes forming an interlayer layer will be produced.

[0016] Furthermore, to the constituent (henceforth an interlayer resin constituent) which blended synthetic resin and the pigment, it is also possible to add various kinds of assistants, such as an additive, a deck-watertight-luminaire-ized agent, a dispersant, an ultraviolet ray absorbent, a surfactant, an electric conduction agent, a defoaming agent, a fluorescent dye, and a tinction color, if needed.

[0017] Although the interlayer who prepares between the surface resin enveloping layers of a sheet-like base material formed on 1 front face at least applies the aforementioned interlayer resin constituent and it is obtained by the stoving, especially the condition is not limited. However, the stoving not only beyond performing a stoving at an elevated temperature a long time and/or very much doing the grade and bad influence which degrade a sheet-like base material but the need has bad energy efficiency.

[0018] The aforementioned interlayer is stationed at the surface resin enveloping layer side of a sheet-like base material formed on 1 front face at least. Although the usual gravure coat method, the bar coat method, the air knife coat method, the air doctor coat method, the blade coat method, the squeeze coat method, the *****-** method, the transfer coat method, the curtain coat method, etc. are applicable as the technique of applying an interlayer resin constituent to a sheet-like base material, it can also paint by the surface size press at the time of paper making.

[0019] the aforementioned interlayer's amount of coatings -- 0.3-10g/m² -- it is preferably desirable 1-6g/m², and that it is in the domain of 1-3g/m² more preferably Since penetration of the electron ray hardenability resin to a sheet-like base material cannot be prevented when there are few amounts of coatings than 0.3g/m², not only front-face nature falls, but the adhesive property of a sheet-like base material and a surface resin enveloping layer becomes poor. Moreover, since the bigger improvement effect is not acquired even if it will be in a saturation state mostly by 10g/m² and it makes the amount of coatings increase more than by it, change of front-face nature with time gets worse [it not only becomes the futility of resources, but / sometimes, / penetration of liquid may happen from the end face of a sheet-like base material at the time of development, and / an edge penetration] and is not desirable.

[0020] The electron ray hardenability resin generally used for the surface resin enveloping layer of a sheet-like base material is constituted by the combination of the oligomer which is base resin, the monomer used for dilution etc., various pigments, a tint regulator, various additives, etc. Electron ray hardenability oligomer is usually hyperviscosity, therefore it dilutes with a single organic-functions monomer or polyfunctional monomer, and viscosity is adjusted and, usually it is used. However, even if it uses it by the monomer independent, even if it uses it by the oligomer independent, it does not interfere at all.

[0021] The surface resin enveloping layer formed on the field of the side in which the photographic-emulsion layer of a sheet-like base material of this invention is formed consists of the hardening field of the electron ray hardenability resin of the unsaturation organic compound which can be hardened by the electron ray, the mixture with a white pigment, and the constituent which contains other additives if needed.

[0022] The unsaturation organic compound which is used for this invention and which can be hardened by the electron ray can be chosen out of the following compound.

(1) The acrylate compounds of the alcohol of 1 - 6 ** of aliphatic series, an alicycle group, and aroma aliphatic series, and a polyalkylene glycol (2) Although the alkylene oxide was made to add to the alcohol of 1 - 6 ** of aliphatic series, an alicycle group, and aroma aliphatic series, acrylate compounds, (3) poly acryloyl alkyl phosphoric ester, and (4) carboxylic acids, The resultant of a polyol, the resultant with an acrylic acid and (5) isocyanates, a polyol, the resultant with an acrylic acid, the resultant of (6) epoxy compounds and an acrylic acid and (7) epoxy compounds, a polyol, and an acrylic acid.

[0023] If it states concretely, as an electron ray hardenability unsaturation organic compound Methyl acrylate, Ethyl acrylate, butyl acrylate, laurylacrylate, Stearylacrylate, N-vinyl pyrrolidone, acryloyl morpholine, 2-ethylhexyl acrylate; 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxy propylacrylate, 2-hydroxy propyl methacrylate, 2-hydroxy butyl acrylate, 2-hydroxy butyl methacrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, Tetrahydrofurfuryl methacrylate, caprolactone denaturation tetrahydrofurfuryl acrylate, Cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, dicyclohexyl acrylate, Isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate, benzyl acrylate, Benzyl methacrylate, ethoxy diethylene-glycol acrylate, Methoxy triethylene-glycol acrylate, methoxy propylene-glycol acrylate, Polyethylene-glycol diacrylate, epichlorohydrin denaturation polyethylene-glycol diacrylate, Nonyl phenoxy polyethylene-glycol acrylate, ethyleneoxide denaturation phenoxy acrylate, N and N-dimethylamino ethyl acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, 1, 4-butanediol diacrylate -1, 4-butanediol dimethacrylate, 1, 6-hexanediol diacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, Diethylene glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, ethyleneoxide denaturation trimethylolpropane triacrylate, Propylene oxide denaturation trimethylolpropane triacrylate, Neopentyl glycol denaturation trimethylol-propane diacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, ***** lisle toll tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, caprolactone denaturation dipentaerythritol hexaacrylate, Polyoxyethylene epichlorohydrin denaturation bisphenol A diacrylate, Ethyleneoxide denaturation bisphenol A diacrylate, propylene oxide denaturation bisphenol A diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, hydronium ***** valine acid ester neopentyl glycol diacrylate, Ethyleneoxide denaturation phenoxy-ized phosphoric-acid acrylate, ethyleneoxide denaturation phthalic-acid acrylate, and polybutadiene acrylate, And it is desirable to be

chosen out of tris (acryloxy ethyl) isocyanurate etc.

[0024] The surface resin enveloping layer of this invention can be made to contain a white pigment for the purpose of the sharp disposition top when considering as the photographic printing paper. Although a titanium dioxide (an anatase type and rutile type) is mainly used as a white pigment, to others, both a barium sulfate, a calcium carbonate, the aluminum oxide the zinc oxide the magnesium oxide the magnesium hydroxide, etc. are usable.

[0025] As for the content of a white pigment, it is desirable that it is 20 - 80% of the weight of the total-solid weight of a surface resin enveloping layer. When the sharp nature of the photograph picture image on the printing paper obtained is not sometimes enough if the content becomes less than 20 % of the weight, and 80 % of the weight is exceeded, the flexibility of the surface resin enveloping layer obtained may fall, and a layer crack may be produced.

[0026] In order to distribute a white pigment in the above electron ray hardenability unsaturation organic compounds, 3 roll mills (three roll mill), 2 roll mills (two roll mill), a cow loess dissolver, a gay mixer, a Sand grinder, a planetary mixer, an ultrasonic disperser, etc. can be used.

[0027] Moreover, as the technique of applying an electron ray hardenability resin to a sheet-like support surface, you may use any, such as the bar coat method, the air doctor coat method, the blade coat method, the squeeze coat method, the air knife coat method, the roll coat method, the gravure coat method, and the transfer coat method, for example. Furthermore, for this reason, a fountain coating machine or a slit-die coating-machine method can also be used.

[0028] As for the coverage of the surface resin enveloping layer of this invention, it is desirable to be adjusted so that it may be set to 2-60g/m² (solid content) after hardening.

[0029] Moreover, even if this surface resin enveloping layer is monolayer structure and it is a laminated structure more than two-layer, there is no hindrance in any way.

[0030] In this invention, a rear-face resin enveloping layer is formed on a field opposite to the field in which the surface resin enveloping layer of a sheet-like base is formed. The polyolefin resin used for a manufacture of the conventional base material for the photographic printing papers as film plasticity synthetic resin used for formation of this rear-face resin enveloping layer or the above-mentioned electron ray hardenability resin can be used.

[0031] In this invention, it can choose out of at least two sorts of mixture of homopolymers, such as ethylene and alpha olefins, for example, a propylene etc., the aforementioned ethylene, at least two sorts of copolymers of alpha olefins, and these various polymers etc. as polyolefin resin for forming a rear-face resin enveloping layer. Especially desirable polyolefin resin is a low density polyethylene, a high density polyethylene, straight chain type low density polyethylenes, and such mixture. Although there is especially no limit in the molecular weight of polyolefin resin, the thing of the domain of 20,000-200,000 is usually used.

[0032] In polyolefin resin, you may add a little antioxidant and a lubricant if needed. In order to form a rear-face resin enveloping layer using polyolefin resin, a usual melting knockout coating can be used.

[0033] Moreover, when using the electron ray hardenability unsaturation organic compound for forming a rear-face resin enveloping layer, all the compounds used for formation of the above-mentioned surface resin enveloping layer can be used. Furthermore, the formation technique of a rear-face resin enveloping layer is the same as that of the case of the above-mentioned resin enveloping layer.

[0034] Although there is especially no limit in the weight of a rear-face resin enveloping layer, it is desirable that it is generally in the domain of 10-40g/m². It sets to this invention, and a rear-face resin enveloping layer is prepared in order to prevent the torsion and the curl which are produced by the penetration prevention to the base material of the developer at the time of development, and deflation at the time of the electron beam irradiation of a surface resin enveloping layer.

[0035] In this invention, as an electron ray particle accelerator used for an electron beam irradiation, although curtain beam a van ***** type scanning method, a doubles canning method, or a method can be used, it is comparatively cheap, and the thing of the curtain beam method with which a large output is obtained is used advantageously. It is desirable that it is 100-300kV, as an absorbed dose, as for the acceleration voltage in the case of an electron beam irradiation, it is desirable that it is 0.1 - 6Mrad, and especially its 0.2 - 4.0Mrad is desirable.

[0036] 1000 ppm or less of the oxygen densities in the ambient atmosphere at the time of an electron beam irradiation are 500 ppm or less preferably. When an oxygen density is 1000 ppm or more, a polymerization reaction is checked by presence of oxygen and, as for an electron ray hardenability resin, hardening may become inadequate. Moreover, making an oxygen density low suppresses the ozone occurrence by the electron beam irradiation, and there is an effect in cooling of the window which generates heat in case an electron ray passes further etc. Furthermore, the modality of gas which lives together, its concentration and the temperature of the ambient atmosphere, and especially humidity are not limited, and the coexistence with inert gas, such as nitrogen gas and argon gas, does not interfere, either.

[0037] The sheet-like base material used for this invention usually has the weight of 50-300g/m², and the stencil paper with a smooth front face generally used for a manufacture of the base material for the photographic printing papers is used.

[0038] Stencil paper can be altogether used, if it is the paper base generally formed from natural pulp. Generally as natural pulp which forms a paper base, what makes a principal component coniferous-tree pulp, a hardwood pulp, coniferous-tree broad-leaved-tree mixture pulp, etc. is used widely. Moreover, additives, such as the sizing compound and fixing agent which are generally used of paper manufacture, a paper reinforcing agent, a loading material, an antistatic agent, a pH regulator, a pigment, and a color, may be blended with the paper base. Furthermore, you may apply suitably a surface-size agent, a surface paper durability agent, an antistatic agent, etc. to a front face.

[0039] Moreover, a magnesium compound can be made to contain in a paper base, in order to prevent fogging generated at the

time of the long-term store when making it the photographic printing paper.

[0040] Furthermore in this invention, there is no hindrance in a plastics film and using the so-called synthetic paper as a sheet-like base material in any way. For example, the film which formed the thermoplastics constituent containing polyolefine system resins, such as polypropylene resin and a polyethylene resin, with the melting extrusion process can also be used as a sheet-like base material. Moreover, one or more sorts, such as dispersants, such as metallic soaps, such as pigments, such as clay, talc, a kaolin, a calcium carbonate, a titanium dioxide, and a magnesium hydroxide, and a zinc stearate, and various kinds of surfactants, and a colored pigment, may be contained in the plastics film used as a sheet-like base, and the so-called synthetic paper.

[0041]

[Example] Hereafter, although an example explains the configuration and effect of this invention still in detail, this invention is not restricted to these modes. In addition, the "weight section" in an example expresses the weight section of a solid-content conversion.

[0042] After performing surface-activity processing by corona discharge on the one side, using 180g of basis weights/, and the paper base of m2 as an example 1 sheet-like base material, it extruded so that the amount of coatings might be set to 30g/m2 in a polyethylene resin at this, and it covered with coating, and the rear-face resin enveloping layer was formed.

[0043] Subsequently, the interlayer resin constituent (constituent 1) which has the following composition was prepared. Constituent 1 ** Part *** Polyurethane emulsion 30 weight section (trademark: eye ***** S-4040N, Hodogaya Chémical Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 70 weight section (trademark: A110P, the Sakai chemistry company make)

[0044] On the paper base front face of the side which does not form the rear-face resin enveloping layer for the above-mentioned constituent 1, ***** was used, it applied so that the coverage after xeransis might be set to 10g/m2, and for 100 degrees C and 2 minutes, the stoving was performed and the interlayer was formed.

[0045] Next, the electron ray hardenability resin for surface resin enveloping layer formation (constituent 2) which has the following composition was prepared.

Constituent 2 ** Part *** Urethane acrylate oligomer 36 weight section (trademark: beam set 550B, the Arakawa chemical-industry company make)

2 organic-functions acrylate monomer 24 weight section (trademark: M-220, **** synthetic-chemistry company make) Titanium dioxide 40 weight section (trademark: A-220, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make)

[0046] The mixed variance of the above-mentioned component was carried out with the paint conditioner for 1 hour. The wire bar was used on the above-mentioned interlayer, this constituent 2 was applied so that the coverage after hardening might be set to 20g/m2, in the ambient atmosphere of 100 ppm of oxygen densities, irradiated the electron ray on condition that absorbed-dose: 2Mrad by acceleration voltage: 175kV from the tooth back of a paper base, this application layer was made to harden a constituent 2, the surface resin enveloping layer was formed in it, and the base material for the photographic printing papers was created in it.

[0047] A change of the front-face nature of the obtained base material for the photographic printing papers with time used the image visibility measuring device based on "JIS K 7105" by the *** testing-machine company for the surface resin enveloping layer side of a sample offering base material, and the optical comb measured image visibility using 2.0mm. Although a change of front-face nature with time carried out the gas conditioning of the sample offering base material under 20 degrees C and 65%RH in 24 hours and the gas conditioning of it was carried out to the C value under 20 degrees C and 85%RH for 24 hours, it computed the difference "deltaC" with a C value. The evaluated result is shown in Table 1.

[0048] The same operation as example 2 example 1 was performed. However, the interlayer resin constituent of a constituent 1 was applied so that the coverage after xeransis might be set to 6g/m2. The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0049] The same operation as example 3 example 1 was performed. However, the interlayer resin constituent of a constituent 1 was applied so that the coverage after xeransis might be set to 3g/m2. The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0050] The same operation as example 4 example 1 was performed. However, the interlayer resin constituent of a constituent 1 was applied so that the coverage after xeransis might be set to 1g/m2. The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0051] The same operation as example 5 example 1 was performed.

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Hereafter, although an example explains the configuration and effect of this invention still in detail, this invention is not restricted to these modes. In addition, the "weight section" in an example expresses the weight section of a solid-content conversion.

[0042] After performing surface-activity processing by corona discharge on the one side, using 180g of basis weights/, and the paper base of m2 as an example 1 sheet-like base material, it extruded so that the amount of coatings might be set to 30g/m2 in a polyethylene resin at this, and it covered with coating, and the rear-face resin enveloping layer was formed.

[0043] Subsequently, the interlayer resin constituent (constituent 1) which has the following composition was prepared.

Constituent 1 ** Part *** Polyurethane emulsion 30 weight section (trademark:eye ***** S-4040N, Hodogaya Chemical Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 70 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0044] On the paper base front face of the side which does not form the rear-face resin enveloping layer for the above-mentioned constituent 1, ***** was used, it applied so that the coverage after xeransis might be set to 10g/m2, and for 100 degrees C and 2 minutes, the stoving was performed and the interlayer was formed.

[0045] Next, the electron ray hardenability resin for surface resin enveloping layer formation (constituent 2) which has the following composition was prepared.

Constituent 2 ** Part *** Urethane acrylate oligomer 36 weight section (trademark:beam set 550B, the Arakawa chemical-industry company make)

2 organic-functions acrylate monomer 24 weight section (trademark:M-220, **** synthetic-chemistry company make)

Titanium dioxide 40 weight section (trademark:A-220, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make)

[0046] The mixed variance of the above-mentioned component was carried out with the paint conditioner for 1 hour. The wire bar was used on the above-mentioned interlayer, this constituent 2 was applied so that the coverage after hardening might be set to 20g/m2, in the ambient atmosphere of 100 ppm of oxygen densities, irradiated the electron ray on condition that absorbed-dose:2Mrad by acceleration voltage:175kV from the tooth back of a paper base, this application layer was made to harden a constituent 2, the surface resin enveloping layer was formed in it, and the base material for the photographic printing papers was created in it.

[0047] A change of the front-face nature of the obtained base material for the photographic printing papers with time used the image visibility measuring device based on "JIS K 7105" by the **** testing-machine company for the surface resin enveloping layer side of a sample offering base material, and the optical comb measured image visibility using 2.0mm. Although a change of front-face nature with time carried out the gas conditioning of the sample offering base material under 20 degrees C and 65%RH in 24 hours and the gas conditioning of it was carried out to the C value under 20 degrees C and 85%RH for 24 hours, it computed the difference "deltaC" with a C value. The evaluated result is shown in Table 1.

[0048] The same operation as example 2 example 1 was performed. However, the interlayer resin constituent of a constituent 1 was applied so that the coverage after xeransis might be set to 6g/m2. The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0049] The same operation as example 3 example 1 was performed. However, the interlayer resin constituent of a constituent 1 was applied so that the coverage after xeransis might be set to 3g/m2. The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0050] The same operation as example 4 example 1 was performed. However, the interlayer resin constituent of a constituent 1 was applied so that the coverage after xeransis might be set to 1g/m2. The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0051] The same operation as example 5 example 1 was performed. However, the interlayer resin constituent of a constituent 1 was applied so that the coverage after xeransis might be set to 0.5g/m2. The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0052] The same operation as example 6 example 1 was performed. However, using the following constituent 3, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m2. The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0053]

Constituent 3 ** Part *** Polyurethane emulsion 40 weight section (trademark:eye ***** S-4040N, Hodogaya Chemical

Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 60 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0054] The same operation as example 7 example 1 was performed. However, using the following constituent 4, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The coating constituent for interlayer formation was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0055]

Constituent 4 *** Part *** Polyurethane emulsion 20 weight section (trademark:eye ***** S-4040N, Hodogaya Chemical Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 80 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0056] The same operation as example 8 example 1 was performed. However, using the following constituent 5, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0057]

Constituent 5 *** Part *** Polyurethane emulsion 10 weight section (trademark:eye ***** S-4040N, Hodogaya Chemical Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 90 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0058] The same operation as example 9 example 1 was performed. However, using the following constituent 6, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0059]

Constituent 6 *** Part *** Acrylic emulsion 30 weight section (trademark:AE-816, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 70 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0060] The same operation as example 10 example 1 was performed. However, using the following constituent 7, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0061]

Constituent 7 *** Part *** Ethylene-acrylic-acid copolymer (alkanolamine salt) 30 weight section (trademark:***** L, Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 70 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0062] The same operation as example 11 example 1 was performed. However, using the following constituent 8, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0063]

Constituent 8 *** Part *** Vinyl acetate-ethylene copolymer 30 weight section (trademark:S-400, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 70 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0064] The same operation as example 12 example 1 was performed. However, using the following constituent 9, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0065]

Constituent 9 *** Part *** Water-soluble polyurethane resin 30 weight section (trademark:***** TRON BN-5, Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 70 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0066] The same operation as example 13 example 1 was performed. However, using the following constituent 10, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0067]

Constituent 10 *** Part *** Styrene-butadiene copolymer emulsion 30 weight section (trademark:SBR0619, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 70 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0068] The same operation as example 14 example 1 was performed. However, using the following constituent 11, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0069]

Constituent 11 ** Part *** Vinylidene-chloride-resin emulsion 30 weight section (trademark:L-100, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 70 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0070] The same operation as example 15 example 1 was performed. However, using the following constituent 12, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0071]

Constituent 12 ** Part *** Acrylic emulsion 20 weight section (trademark:AE-816, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make)

Styrene-butadiene copolymer emulsion 20 weight section (trademark:JSR0619, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 60 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0072] The same operation as example 16 example 1 was performed. However, using the following constituent 13, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0073]

Constituent 13 ** Part *** Styrene-butadiene copolymer emulsion 21 weight section (trademark:JSR0619, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make)

Polyvinyl alcohol 9 weight section (trademark:KL-05, Nippon Synthetic Chemical Industry make)

Titanium dioxide 70 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0074] The same operation as example 17 example 1 was performed. However, using the following constituent 14, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0075]

Constituent 14 ** Part *** Styrene-butadiene copolymer emulsion 10 weight section (trademark:JSR0619, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make)

Vinylidene-chloride-resin emulsion 11 weight section (trademark:L-100, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make)

Polyvinyl alcohol 9 weight section (trademark:KL-05, Nippon Synthetic Chemical Industry make)

Titanium dioxide 70 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0076] The same operation as example 18 example 1 was performed. However, using the following constituent 15, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0077]

Constituent 15 ** Part *** Styrene-butadiene copolymer emulsion 30 weight section (trademark:JSR0619, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make)

Colloidal silica 70 weight section (trademark:snow tex C, the Nissan chemistry company make)

[0078] The same operation as example 19 example 1 was performed. However, using the following constituent 16, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0079]

Constituent 16 ** Part *** Vinylidene-chloride-resin emulsion 30 weight section (trademark:L-100, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make)

Colloidal silica 70 weight section (trademark:snow tex C, the Nissan chemistry company make)

[0080] The same operation as example of comparison 1 example 1 was performed. However, the interlayer did not form. The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0081] The same operation as example of comparison 2 example 1 was performed. However, using the following constituent 17, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0082]

Constituent 17 ** Part *** Polyurethane emulsion 45 weight section (trademark:eye ***** S-4040N, Hodogaya Chemical Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 55 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0083] The same operation as example of comparison 3 example 1 was performed. However, using the following constituent 18, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0084]

Constituent 18 ** Part *** Polyurethane emulsion 60 weight section (trademark:eye ***** S-4040N, Hodogaya Chemical Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 40 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0085] The same operation as example of comparison 4 example 1 was performed. However, using the following constituent 19, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0086]

Constituent 19 ** Part *** Polyurethane emulsion 5 weight section (trademark:eye ***** S-4040N, Hodogaya Chemical Co., Ltd. make)

Titanium dioxide 95 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0087] The same operation as example of comparison 5 example 1 was performed. However, using the following constituent 20, mixed variance was carried out for 15 minutes with the cow loess dissolver, and the interlayer resin constituent was prepared. The interlayer resin constituent was applied so that the coverage after xeransis might be set to 2g/m². The evaluation result performed like the example 1 is shown in Table 1.

[0088]

Constituent 20 ** Part *** Polyvinyl alcohol 30 weight section (trademark:KL-05, Nippon Synthetic Chemical Industry make) Titanium dioxide 70 weight section (trademark:A110P, the Sakai chemistry company make)

[0089]

[Table 1]

	水系組成物	絶乾 重量比 g./ml	塗工量	20°C 6.5% C値	20°C 8.5% C値	4°C
実施例	1 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	1.0	89.2	89.1	0.1
	2 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	6	89.1	88.9	0.2
	3 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	3	89.2	88.8	0.4
	4 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	1	86.5	84.9	1.6
	5 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	0.5	86.1	83.7	2.4
	6 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	4.0 6.0	2	85.6	84.1	1.5
	7 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	2.0 8.0	2	88.9	88.4	0.5
	8 ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	1.0 9.0	2	89.3	88.9	0.4
	9 アクリルエマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.8	88.1	0.7
	10 エチレンーアクリル酸 共重合体アルカリ塩 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.7	87.9	0.8
	11 酢酸ビニルーエチレン 共重合体 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.6	87.8	0.8
	1.2 水溶性ポリウレタン樹脂 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.8	87.9	0.9
	1.3 スチレンーブタジエン 共重合体エマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.7	88.0	0.7
	1.4 塩化ビニリデン樹脂 エマルジョン 二酸化チタン	3.0 7.0	2	88.7	88.1	0.6
	1.5 アクリルエマルジョン スチレンーブタジエン 共重合体エマルジョン 二酸化チタン	2.0 2.0 6.0	2	88.4	87.7	0.7
	1.6 スチレンーブタジエン 共重合体エマルジョン ボリビニルアルコール 二酸化チタン	2.1 9 7.0	2	88.6	87.8	0.8
	1.7 スチレンーブタジエン 共重合体エマルジョン 塩化ビニリデン樹脂 エマルジョン	1.0 1.1	2	88.7	88.1	0.6

	ポリビニルアルコール 二酸化チタン	9 70					
1-8	スチレンーブタジエン 共重合体エマルジョン コロイダルシリカ	30 70	2	88.6 88.2	87.8 88.2	0.8 0.5	
1-9	塗化ビニリデン樹脂 エマルジョン コロイダルシリカ	30 70	2	88.7 88.2	88.2 89.9	0.5 10.2	
比較例	1 なし		なし	79.1 80.1	31.0 69.9	48.1 10.2	
2	ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	45 55	2	81.2 80.1	77.9 69.9	3.3 10.2	
3	ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	60 40	2	80.1 80.1	69.9 69.9	10.2 10.2	
4	ポリウレタンエマルジョン 二酸化チタン	6 95	2			塗膜形成不可	
5	ポリビニルアルコール 二酸化チタン	30 70	2	88.6 88.2	75.4 85.2	13.2 13.2	

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] With a sheet-like base material and the interlayer formed on the field of the side in which the photographic-emulsion layer of the aforementioned sheet-like base material is formed It has the surface resin enveloping layer formed on the aforementioned interlayer. the aforementioned interlayer The alkali salt of acrylic resin, a polyurethane resin, and the ethylene-acrylic-acid copolymer resin, At least one sort of water dispersibility or water-soluble synthetic resin clitteringly chosen in the vinyl acetate-ethylene copolymer-resin, water-soluble polyurethane-resin, and styrene-butadiene copolymer resin and the vinylidene chloride resin, The base material for the photographic printing papers characterized by consisting of the hardening field of the resin hardened when an inorganic pigment is contained, and an inorganic pigment contains 60 to .90% of the weight to an interlayer's total solid and the aforementioned surface resin enveloping layer irradiates an electron ray further.

[Claim 2] The base material for the photographic printing papers according to claim 1 as which the aforementioned inorganic pigment was chosen out of an anatase type titanium dioxide, a rutile titanium dioxide, a calcium carbonate, clay, a magnesium hydroxide, a magnésium oxide, a silica, and colloidal silica.

[Translation done.]